

電子ドーピング型鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ ($T = \text{Ni}, \text{Cu}$) の Fe サイト置換効果

出田真一郎⁶, 吉田鉄平^{1,3}, 西一郎¹, 藤森淳^{1,3}, 小野寛太², 組頭広志², 中島正道^{3,4}, 木方邦弘^{3,4}, 富岡康秀^{3,4}, 李哲虎^{3,4}, 伊豫彰^{3,4}, 永崎洋^{3,4}, 伊藤利光^{3,4}, 中島裕司⁵, 松尾明寛⁵, 笹川崇男⁵, 内田慎一^{1,3}, 有田良太郎^{3,6}

¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory, ³ JST-TRIP, ⁴ 産業技術総合研究所, ⁵ 東京工業大学応用セラミックス研究所, ⁶ 東京大学大学院工学系研究科

Effects of transition-metal substitution in the electron-doped $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ ($T = \text{Ni}, \text{Cu}$)

Shin-ichiro IDETA⁶, Teppei YOSHIDA^{1,3}, Ichiro NISHI¹, Atsushi FUJIMORI^{1,3}, Kanta ONO², Hiroshi KUMIGASHIRA², Masamichi NAKAJIMA^{3,4}, Kunihiro KIHOU^{3,4}, Yasuhide TOMIOKA^{3,4}, Chul-ho LEE^{3,4}, Akira IYO^{3,4}, Hiroshi EISAKI^{3,4}, Toshimitsu ITO^{3,4}, Yuji NAKASHIMA⁵, Meikan MATSUO⁵, Takao SASAGAWA⁵, Shin-ichi UCHIDA^{1,3}, Ryotaro ARITA^{3,6}

¹ Department of Physics, University of Tokyo, ² KEK, Photon Factory, Tsukuba, ³ JST, Transformative Research-Project on Iron Pnictides (TRIP), ⁴ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ⁵ Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, ⁶ Department of Applied Physics, University of Tokyo

Abstract

鉄系高温超伝導体の母物質 BaFe_2As_2 (Ba122) は Fe サイトの遷移金属置換により FeAs 面に電子がドーピングされ超伝導を示す。しかし、Fe サイト置換による電子ドーピング量や電子構造に与える影響は未だ明らかではない。我々は、電子ドーピング型 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ ($T = \text{Ni}, \text{Cu}; T - \text{Ba122}$) の角度分解光電子分光を行い Ni, Cu の置換に伴いフェルミ面の体積変化が、リジッドバンドモデルからずれることを示した。また、電子ドーピング型 T -Ba122 の超伝導転移温度の組成依存性を理解するためには、不純物置換により局在した電子数を考慮する必要があり、Fe 原子と不純物原子の $3d$ 軌道のエネルギー差が電子ドーピング型 T -Ba122 の電子構造の変化と密接に関わる知見を得た。

1. はじめに

鉄系高温超伝導体は、強磁性原子の Fe を含む二次元的な FeAs 層をもつ物質である。母物質 BaFe_2As_2 の Ba サイトを K, または Fe サイトを Co, Ni, Cu などの遷移金属原子で置換することで、それぞれホールまたは電子が FeAs 層にドーピングされ超伝導が発現する [1, 2]。現在、鉄系高温超伝導体の超伝導転移温度 (T_c) は銅酸化物高温超伝導体に次ぐ 56K を示しており [3], 更に高い T_c を実現する可能性をもつ物質群として期待されている。興味深いのは電子をドーピングするために FeAs 層に直接、不純物原子を置換するにも関わらず、超伝導を示すことである。銅酸化物高温超伝導体では、超伝導を担う CuO_2 面の Cu サイトを不純物原子で置換した場合、超伝導は数%の置換で失われる [4-6]。不純物置換により超伝導が発現することは驚くべき現象であり超伝導機構に興味をもたれる。

Fig. 1 は、Canfield, Ni 等によって報告されている電子ドーピング型鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}; T - \text{Ba122}$) の相図である [7, 8]。 T_c とネール温度 T_N が、遷移金属原子濃度 [Fig. 1(a)] と Fe サイト当たりの nominal な電子ドーピング量でプロットされている [Fig. 1(b)]。 T_c の最大値は $\text{Co-Ba122}(x \sim 0.06)$ で ~ 25 K, $\text{Ni-Ba122}(x \sim 0.05)$ で

18 K を示すが、 Ni-Ba122 の方が Co-Ba122 に比べ、遷移金属置換により急速に T_c が減少する。 Cu-Ba122 は超伝導をほとんど示さないが、 $x \sim 0.044$ で ~ 2 K の低い T_c を示すことが報告されている [3]。Fe サイトを Co, Ni, Cu で置換する場合、リジッドバンドモデルでは伝導帯に電子をそれぞれ 1, 2, 3 個供給し、バンド構造はそのまま化学ポテンシャルのみが変化する。Fig. 1(b) では、Co-, Ni-, Cu-Ba122 の T_c をそれぞれ $x, 2x, 3x$ でプロットした場合、 T_c 相図がほぼ重なることからリジッドバンドモデルで電子構造が解釈できると主張されている [7, 8]。しかし、Fig. 1(b) からわかるように、 T_c が最大値を示す Fe サイト当たりの電子ドーピング量 (図中の矢印) は、遷移金属原子の種類によって異なり、電子構造がリジッドバンドモデルからずれている可能性が考えられる。

角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy; ARPES) による先行研究では、 Co-Ba122 でブリルアンゾーンの中心とコーナーにそれぞれホールフェルミ面、電子フェルミ面が観測されている [9-11]。また Co 置換量の変化に伴い化学ポテンシャルがリジッドバンドシフト的にシフトすることが報告されている [9, 10]。一方、密度汎関数法 (DFT) による計算では、Fe サイトを

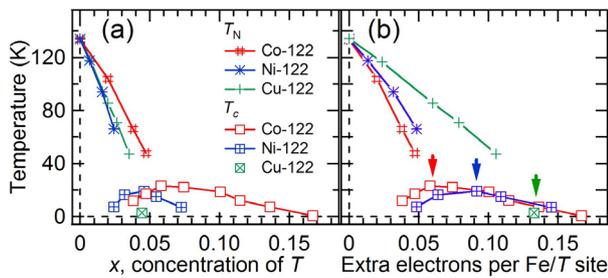


Figure 1 Superconducting and magnetic transition temperatures (T_c and T_N) of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ (T -122: $T = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) reported in Ref. [4, 5]. (a): Plotted as functions of the number of substituted transition-metal atoms per Fe site, x . (b): Plotted as functions of nominal extra electron number per Fe site x , $2x$, and $3x$ for Co-, Ni-, and Cu-122, respectively. Arrow denotes the nominal electron value which shows the maximum T_c for Co-, Ni-, and Cu-Ba122.

Co, Ni, Cu, Zn で置換すると、増加した電子が不純物サイトに局在することが示されており、単純なリジッドバンドモデルでは解釈できないことが指摘されている [12]。このように、Fe サイトの遷移金属置換が電子構造に及ぼす影響は未だ統一的に理解されていない。

本研究では、Ba122 の Fe サイトを Ni, Cu で置換した電子ドープ型 T -Ba122 ($T = \text{Ni}, \text{Cu}$) の電子構造の変化を、ARPES を用いて調べた結果を示す [13]。ARPES は、単結晶試料の FeAs 面 (ab 面) に平行な波数空間 (k_x - k_y 平面) のフェルミ面を観測するだけでなく、励起光エネルギーを変化させることで、フェルミ面の k_z 方向 (c 軸と平行な波数) の形状変化を調べることができる [11]。これによりフェルミ面の体積を見積もり、ドープされた電子によってリジッドバンド的に電子構造が変化しているか否かを明らかにした。

2. 実験

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ [$x = 0.0375$ ($T_c \sim 16$ K), 0.05 ($T_c \sim 18$ K), 0.08 ($T_c \sim 5 - 10$ K)], $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.07, 0.09, 0.14$) の良質な単結晶はセルフフラックス法で作成された。ARPES 測定は、フォトンファクトリーの BL-28A に建設された高分解能角度分解光電子分光装置 (エネルギー分析器 SES-2002) で行い、励起光エネルギー $h\nu = 34 \sim 88$ eV の円偏光を用いた。エネルギー分解能は $15 - 25$ meV に設定した。また、ARPES 測定に必要な清浄試料表面は超高真空中 (1×10^{-10} Torr 以下) で劈開することにより得た。

3. 実験結果と考察

Fig. 2 に、遷移金属原子の置換量を変化させた Ni-Ba122 と Cu-Ba122 で角度積分光電子分光によって得られた価電子帯のスペクトルを示す。また、価電子帯のスペクトルとバンド計算を比較するために、Ni 3d と Cu 3d の部分状態密度 (PDOS) を示す [12]。フェルミ準位付近の強い状態密度 (DOS) は Fe 3d 軌道に由来し、高結合エネルギー側に現れている $-2, -4$ eV の構造は、バンド計算との比較により、Ni と Cu の 3d 軌道に由来する DOS に対応すること

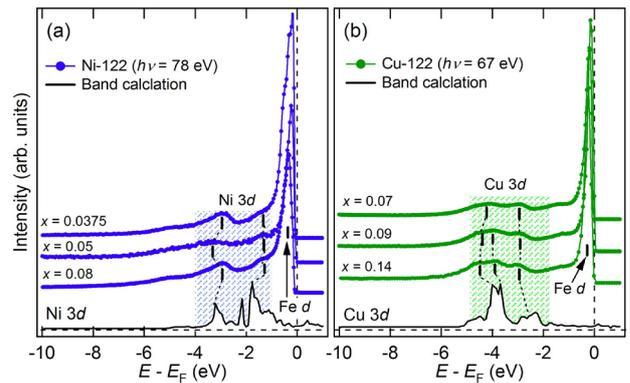


Figure 2 Angle-integrated photoemission spectra of Ni-Ba122 [panel (a)] and Cu-Ba122 [panel (b)]. Partial density of states for Ni and Cu 3d orbitals obtained by band-structure calculation [12] are also plotted. Shaded area shows the energy region dominated by Ni and Cu 3d-derived states.

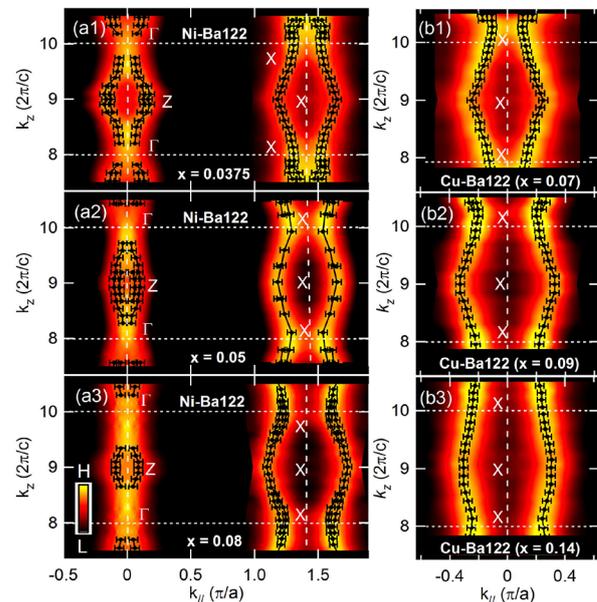


Figure 3 ARPES intensity plot in k_x - k_z momentum space for Ni-Ba122 and Cu-Ba122 obtained by $h\nu$ -dependent ARPES measurements. (a1)-(a3): Hole and electron Fermi surfaces (FSs) for Ni-Ba122. (b1)-(b3): Electron FS for Cu-Ba122. k_z points of the hole and electron FSs are plotted by black dots. The ARPES intensity plots have been symmetrized with respect to symmetry lines.

がわかる。また Co, Ni, Cu と原子番号の増加に伴い、不純物ポテンシャルは深くなることでバンド計算により示されている [12, 16]。

Fig. 3 は、Ni-Ba122 と Cu-Ba122 において、励起光エネルギーを変化させて試料表面に垂直方向の波数 (k_z) でフェルミ面の形状がどのように変化するかを調べた結果である。Ni-Ba122 では、置換する Ni の量が多くなるにつれて、ブリルアンゾーンを中心に位置するホールフェルミ面が次第に小さくなり、一方でブリルアンゾーンコーナーの電子フェルミ面は大きくなる。これは Ni 置換の増加に伴い、電子がドープされていることを意味する。Cu-Ba122 では、いずれの組成でもホールバンドがフェルミ準位の下に沈ん

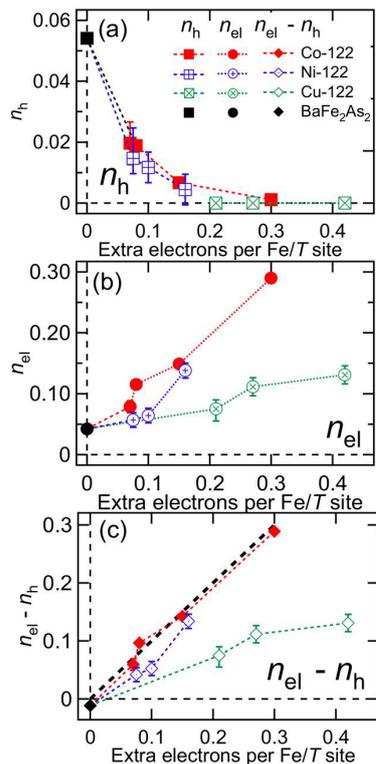


Figure 4 Hole and electron Fermi surface (FS) volumes from the ARPES data of $\text{BaFe}_{1-x}\text{T}_x\text{As}_2$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) plotted as functions of the nominal extra electron number. (a): Hole FS volume n_h . (b): Electron FS volume n_{el} . (c): Total FS volume $n_{el} - n_h$. Black dashed line shows the behavior ($n_{el} - n_h = \text{extra electron per Fe/T site}$) expected from the rigid-band model. BaFe_2As_2 and Co-Ba122 data are taken from [9, 11].

であるために、ホールフェルミ面は観測されなかった。一方で、大きな電子フェルミ面が観測されている。Fig. 4にホール・電子フェルミ面の体積から見積もられたホール数 (n_h) と電子数 (n_{el}) を示す。Fig. 4(a) に示すように、nominalな電子ドーピングに対して、ホールフェルミ面の体積は、Co-, Ni-Ba122 では遷移金属置換量の増加に伴い徐々に小さくなる。また、Cu-Ba122 ではフェルミ準位の下にホールバンドが沈んでいるため測定した全ての組成でホールフェルミ面の体積はない。一方、電子フェルミ面の体積では、Co-, Ni-, Cu-Ba122 になるにつれて増加速度が減少する。次に Fig. 4(c) で、フェルミ面全体の体積から見積もられた電子数 $n_{el} - n_h$ とリジッドバンドモデルの関係を調べた。Fig. 4(c) に示すように、Co-Ba122 はリジッドバンド的に電子構造が変化していることがわかる。ここで、黒い点線は $n_{el} - n_h = x$ の直線である。一方で、Co-Ba122 から Ni-, Cu-Ba122 になるにつれ、次第に直線からのずれが大きくなり、リジッドバンドシフトが成り立たないことがわかった。このリジッドバンドシフトからのずれは、不純物ポテンシャルの大きさと相関があると考えられる。Fe 3d 軌道とほとんどエネルギーポテンシャル差がない Co 3d 軌道の場合、電子が局在する効果は無視できる。つまり FeAs 層が形成するバンドに電子は確かに供給されるが、Ni, Cu の 3d 軌道は Fe 3d 軌道からのエネルギーポテンシャル差が徐々に

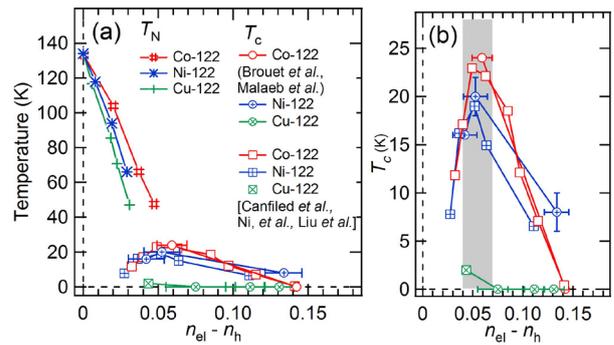


Figure 5 T_c and T_N of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) plotted as functions of the total Fermi surface volume $n_{el} - n_h$ evaluated by ARPES. The data for Co-Ba122 are taken from [4, 5]. Panel (b) is a magnified plot of T_c . The T_c values for Co-, Ni-, and Cu-Ba122 are taken from [4, 5, 9, 11, 17]. $n_{el} - n_h$ for Co and Ni-Ba122 for small x 's which have not been measured in the present study, have been estimated through interpolation to $n_{el} - n_h = 0$.

大きくなるため、電子が Fe 原子の形成する伝導バンドに供給されにくくなり、リジッドバンドシフトからのずれが大きくなると考えられる [12, 14 - 16]。

Co-, Ni-, Cu-Ba122 の T_c と T_N を、ARPES から見積もられた $n_{el} - n_h$ でプロットした結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5(a) では、 T_N は物質に依存せずほぼ重なる。これは T_N が Fe 3d バンドに供給された電子量で主に制御されていることを意味する。また、Fig. 5(a) で示された T_c を $n_{el} - n_h$ でプロットした結果を拡大して Fig. 5(b) に示す。その結果、Co-, Ni-, Cu-Ba122 の T_c は $n_{el} - n_h \sim 0.06$ で最大をそれぞれ示すことがわかった。先に述べた輸送現象の先行研究 [4, 5] では、リジッドバンドモデルを仮定して、Co-, Ni-, Cu-Ba122 の T_c をそれぞれ $x, 2x, 3x$ でプロットすると T_N は物質毎に大きなずれを示し、 T_c は置換原子の種類に依存せず重なることが主張されているが、リジッドバンドシフトを仮定した場合にプロットされた T_c 相図では、最大の T_c を示す電子数にはいくらかの不一致があった。これに対し、本研究では、置換原子の種類に関わらず $x \sim 0.06$ で最大の T_c を示すことがわかり、電子ドーピング型鉄系超伝導体に共通の現象であることを見出した。一方、 T_c の絶対値は物質によって異なっている。全電子数 $n_{el} - n_h$ 以外の T_c を決定するパラメータとして、不純物ポテンシャルの大きさや、バンド構造の変化、FeAs 層の乱れ等が考えられる。

4. まとめ

我々は、電子ドーピング型鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ ($T = \text{Ni}, \text{Cu}$) の電子構造を ARPES により調べ、リジッドバンドモデルの妥当性を検証した。Co-Ba122 では、リジッドバンドモデルはほぼ成立しているが、Ni-, Cu-Ba122 になるにつれてフェルミ面の体積はリジッドバンドモデルから予測された値よりも小さくなることがわかった。これは、Ni や Cu の Fe サイト置換により、一部の電子は確かにドーピングされているがその他の電子は不純物サイトに局在してお

り、伝導電子として寄与していないことを意味する。また、我々は $T\text{-Ba122}$ の磁気相転移温度 T_N が $n_{\text{el}} - n_{\text{h}}$ で決定されており、物質に関わらず $x \sim 0.06$ で最大の T_c を示す結果を得た。また、 T_c の最大値が置換原子ごとに異なることから、 $n_{\text{el}} - n_{\text{h}}$ だけでなく、不純物ポテンシャルに影響されるバンド構造、FeAs 層の乱れ等を、 T_c を決定するパラメータとして考慮する必要があるだろう。

(原稿受付日：2012年6月30日)

引用文献

- [1] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, Phys. Rev. Lett. **101** 107006 (2008).
- [2] A. S. Sefat *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 117004 (2008).
- [3] C. Wang *et al.*, Euro. Phys. Lett. **83**, 67006 (2008).
- [4] H. Alloul, J. Bobroff, M. Gabay, and P. J. Hirschfeld, Phys. Mod. Phys. **81**, 45 (2009).
- [5] N. P. Armitage, P. Fournier, and R. L. Greene, Rev. Mod. Phys. **82**, 2421 (2010).
- [6] J. L. Tallon, Phys. Rev. B **58**, 5956 (1998).
- [7] P. C. Canfield *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 060501(R) (2009).
- [8] N. Ni *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 024519 (2010).
- [9] V. Brouet *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 165115 (2009).
- [10] Y. Sekiba *et al.*, New J. Phys. **11**, 025020 (2009).
- [11] W. Malabe *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 123706 (2009).
- [12] H. Wadati, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 157004 (2010).
- [13] S. Ideta *et al.*, arXiv:1205.1889.
- [14] M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, and G. A. Sawatzky, arXiv:1109.4036
- [15] T. Berlijn *et al.*, arXiv: 1112.4858.
- [16] K. Nakamura, R. Arita, and H. Ikeda, Phys. Rev. B **83**, 144512 (2011).
- [17] C. Liu *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 020509(R) (2011).

著者紹介

出田真一郎 Shin-ichiro IDETA



東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 石坂研究室 日本学術振興会特別研究員 PD

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL: 03-5841-7903

FAX: 03-5841-7903

e-mail: ideta@ap.t.u-tokyo.ac.jp

略歴：2012年 東京大学大学院 理学系

研究科 物理学専攻 博士課程終了（日本学術振興会特別研究員 DC2）、同年 東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻 日本学術振興会特別研究員 PD（石坂研究室）。理学博士。

最近の研究：銅酸化物高温超伝導体、鉄系超伝導体の角度分解光電子分光による電子構造の研究。

趣味：剣道。絵画。